Aldol-Hydrierung Hüls

A. Leistung der Anlage

Das eingefahrene Aldol hat etwa folgende Zusammensetzung:

74 %	Aldol
5 %	Acetaldehyd
1 %	Croton
2 %	Rückstand
18 %	Wasser
100 %	

spez. Gew. = 1.1

Die Leistung einer Kammer beträgt in Hüls z.Zt. 4.1 - 4.2 cbm/h Aldol t.q. = 3.38 t/h Aldol 100%ig = 13 500 Jato B.S. Diese Leistung ist begrenzt durch die Leistung der E.P. In Hüls hat sich herausgestellt, daß der Ofen bei Zufuhr von normalem Aldol eine noch größere Leistung aufzunehmen vermag. Hüls steht 1 E.P. mit einer Leistung von 5.4 cbm/h zur Verfügung. Auch diese Leistung wurde vom Ofen ohne Schwierigkeiten aufgenommen, d.h., daß der Ofen mit 5.4 cbm/h Aldol t.q. = 4.38 t/h Aldol 100%ig = 17 500 Jato B.S belastet werden kann. Für eine Produktion von 30 000 Jato B.S sind deshalb 2 Kammern und 1 Reservekammer voll ausreichend. In Hüls reichen allerdings die Leitungsquerschnitte für diese Leistung nicht mehr ganz aus und müssen vergrößert werden.

Hüls ist auch deshalb nicht in der Lage, die Vollast von 4.2 cbm/h Aldol t.q. beständig auszufahren, weil das zur Verfügung stehende Aldol nicht voll den Anforderungen entspricht. Das ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß die Acetylen-Reinigung von der Öl-Wäsche auf Druckwasser-Wäsche umgestellt worden ist. Das hat zur Folge, daß höhere Polymere des Acetylens in den Acetaldehyd und damit ins Aldol gelangen. Die Hydrierung hat diese Umstellung von der Öl- auf die Druckwasser-Wäsche im Hydrierverlauf sehr unangenehm empfunden, denn seit dieser Zeit bereitet die Hydrierung des Aldols Schwierigkeiten.

Um die Ofenbelastung weitgehend regeln zu können, wird Hüls für den neuen Ausbau E.P. wählen, welche im Motor regelbar sind.

Die U.P. in Hüls sind auf 2 Stufen schaltbar. Die Nennleistung der Pumpen wird in beiden Stufen weit überschritten. Bei niederer Tourenzahl ist die tatsächliche Leistung 55 000 cbm/h (Nennleistung 41 000 cbm/h), bei höherer Tourenzahl 74 000 cbm/h (Nennleistung 55 000 cbm/h). Jede Kammer wird mit ca. 15 000 cbm/h Wasserstoff beaufschlagt. Mit einer U.P. können also 4 Kammern gefahren werden. Für Az werden bei 4 Kammern für die Aldol-Hydrierung auch 4 U.P. ausreichen, von welchen 1 Pumpe im Wasserstoff-Kreislauf fährt, während die 2. in Bereitschaft steht. Die 3. Pumpe ist auf den Stickstoff-Kreislauf geschaltet und die 4. Pumpe gilt als Reserve. Für die Butanol-Hydrierung wird eine 5. Pumpe benötigt. Die hierfür erforderliche U.P. für den Reduktions-Kreislauf wird von der Aldol-Hydrierung gestellt.

Der Ofeninhalt sowie das Kontaktvolumen ist ca. 8 cbm. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist mindestens das 12-fache Kontaktvolumen an Aldol-Durchsatz pro Tag. Die größte Lebensdauer eines Hülser Ofens war 150 Tage, der Durchsatz betrug also das 1800-fache Kontaktvolumen an Rohaldol. Die normale Lebensdauer des Kontaktes ist

90 Tage, der Durchsatz an Rohaldol also das 1000-fache Kontaktvolumen.

B. Aldol-Hydrierung

I. Produktweg

Die Hydrierung in Hüls unterscheidet sich nur in geringem Umfange von der Anlage in Schkopau. Das Aldol wird von der Aldol-Destillation in einer Aluminium-Leitung mit einer Temperatur von 25° C geliefert. Es wird nach der Destillation nicht mehr filtriert und enthält etwas Paraldehyd, welches bisweilen auskristallisiert und damit zu Schwierigkeiten Anlaß gibt. Ausser den Sieben vor dem Ovalrad-Zähler ist keine weitere Filtration in die Aldol-Leitung eingebaut. Auch auf der Druckseite ist kein Filter mehr vorhanden. Der Stand im Windkessel der Aldol-Verteilerleitung wird aus einer Druckflasche, welche Stickstoff unter 5 atü enthält, von Zeit zu Zeit auf eine Marke korrigiert. Auch in Hüls sind auf der Niederdruckseite der Aldol-Leitung zu den E.P. Doppelventile mit Zwischenentspannung eingebaut. Diese Anordnung ist nicht unbedingt erforderlich, wird aber empfohlen.

Einspritzpumpe

Als E.P. verwendet Hüls nicht Hydraulik- sondern Balke-Pumpen. Es sind gleichfalls Plunger-Pumpen mit drei parallel arbeitenden Kolben. Die Förderleistung der Pumpe sollte stufenlos durch Abschaltung von zwei Ventilen und stufenlose Regelung am dritten Ventil in weiten Grenzen regelbar sein. Da aber die stufenlose Regelung des dritten Ventils nicht einwandfrei arbeitet, hat Hüls hierauf verzichtet und einen Umgang von der Druck- zur Saugseite der E.P. eingebaut. Durch Verstellung des in den Umgang eingesetzten Ventils wird die Feinregulierung der eingespritzen Menge nach Ovalrad-Zähler und Stoppuhr vorgenommen. Das Regelventil im Umgang ist mit Strichteilung versehen. Auch in Hüls wird neuerdings ein Puffertopf auf die Saugseite der E.P. eingebaut. Vor dieser Änderung hatte Hüls Schwierigkeiten mit den Sicherheitsventilen der Saugseite der Pumpe. Seitdem diese Ventile auf die Puffertöpfe gesetzt worden sind und nicht mehr von Flüssigkeit berührt werden, sind diese Schwierigkeiten behoben. Das Sicherheitsventil der E.P. entleert unmittelbar in den Abwasser-Kanal.

Vakuum-Dampfvorwärmer

Der Vorwärmer besteht in Hüls aus einem durchgehenden Rohr, welches so hin- und hergeführt ist, daß 3 Segmente neben- und 10 Segmente übereinander liegen. Es entsteht dadurch ein flaches, stehendes Rohrpaket, welches als solches isoliert werden kann. Alle 30 Rohrlängen sind mit Dampfmänteln überzogen, welche in der Wand der 10 übereinander liegenden Rohre hintereinander geschaltet sind, während jede Wand eine eigene Dampfzuführung hat. Der Dampfeingang ist also in 3 Stränge geteilt. Die Leitungen für Vakuum-Dampf sind mit Gefälle zu verlegen, damit in den Leitungen keine Flüssigkeit stehen kann und im Winter einfriert. Das Kondensat fließt in Hüls in einen kleinen isolierten Topf unter dem Vorwärmer und von hier über das Fallrohr zu dem zu ebener Erde stehenden Auffanggefäß und Kondenstopf. Der Kondensat-Auffangtopf ist gut zu isolieren. Der Körting wird zweckmäßig nach unten gelegt, da er auf dem Ofengerüst einfriert.

Hydrierofen

In Hüls fehlt das elektrisch zu bedienende Katastrophenventil am Ofenkopf. Es wird nicht für erforderlich gehalten. Dagegen steht auf der obersten Ofenbühne noch ein Filter für Aldol, welches aber entfernt werden soll, da es für überflüssig gehalten wird. Der Temperaturverlauf im Ofen wird mit Widerstandsthermometern gemessen, Thermoelemente werden abgelehnt. Die Hauptreaktionszone befindet sich etwas unter der Mitte (Element 14) und wandert mit zunehmender Erschöpfung des Kontaktes nach unten. An acht Stellen sind am Ofen Probestutzen angebracht, welche auf der Innenseite zu einem Löffel ausgebildet sind. Sie dienen der Produktentnahme aus dem Ofen an diesen acht Stellen. Es führen Leitungen von hier nach unten. Hier können also die Proben von den acht verschiedenen Stellen des Ofens gezogen werden. In Hüls sind in die Öfen Teilringverteiler eingebaut nach dem Vorschlag von Bürger. Sie haben sich sehr gut bewährt und werden für besser gehalten als die Schkopauer Vollringverteiler.

Einfüllen des Kontaktes

(BBE-Kont.: 18% Kupfer, 0.8% Chrom)
Nach Einsetzen der Filterkerze werden zunächst ca. 600 - 800 l (2 Fass) Raschigringe in den Ofen eingefüllt. Die Filterkerze muss gut bedeckt sein. Dann wird der Füllschlauch eingeführt, welcher über ein Y gezogen ist. Auf den einen Schenkel des Y ist der Kontakt-Fülltopf gesetzt, aus welchem durch einen unteren Auslauf mit Schieber der Kontakt herausrieselt. Aus dem zweiten Schenkel des Y wird während des Einfüllens des Kontaktes alle 2 Minuten mit der Hand eine Probe gezogen, sodaß ein guter Durchschnitt des Kontaktes aufbewahrt werden kann. Zunächst wird der ganze Schlauch mit Kontakt gefüllt, dann wird er langsam hochgezogen durch Aufwickeln auf eine Rolle. Der Kontakt rutscht beständig nach und wird durch einen Verteiler am unteren Ende des Schlauches nach den Seiten gedrückt. Das Aufwickeln des Schlauches muss sehr langsam erfolgen, sodaß nur ein schwaches Rauschen des rieselnden Kontaktes zu hören ist. Gegen Ende des Einfüllens wird die Höhe des Kontaktes von Zeit zu Zeit mit einem Lot abgestochen, um zu verhindern, daß der Kontakt den Verteiler-Boden überschwemmt.

Der Kontaktbehälter wird durch den Bockkran auf die oberste Bühne gehoben. Der Bockkran muss hoch genug konstruiert werden, damit er bei aufgesetztem Kontaktbehälter diesen noch überfahren kann. In Hüls ist er bereits 2 m höher gewählt worden als in Schkopau, aber auch diese Höhe reicht noch nicht aus. Gegebenenfalls muss der Kontaktbehälter flacher gebaut werden. Der Kontaktbehälter fasst ca. 4 cbm Kontakt.

Regenerator

Die Regeneratoren sind in Hüls wärmeisoliert, da im anderen Falle die Schwankungen in der Aussentemperatur ein gleichmäßiges Fahren des Ofens unter Umständen erschweren. Diese Schwankungen müßten beständig durch die Ventile um und durch Regenerator ausgeglichen werden. Um dieses beständige Nachregulieren zu vermeiden, hat Hüls die Isolierung der Regeneratoren vorgezogen.

Gas- und Produkt-Kühler

Auch Hüls hat im Winter größere Schwierigkeiten mit den Gas- und Produkt-Kühlern gehabt. Sie sind wiederholt eingefroren. Es wird deshalb empfohlen, sie in Az unter Dach zu stellen.

Produktabstreifer

Der Flüssigkeitsstand im Produktabstreifer wird in Hüls z.T. ebenso wie in Schkopau mit einem Hochdruckschauglas mit Schwimmer verfolgt. In mehrere Produktabstreifer ist bereits das sog. Weiß'sche Auge eingebaut. Dieses besteht aus einem senkrechten Hochdruckrohr, welches kommunizierend an den Produktabstreifer angeschlossen ist. Auf der Flüssigkeitsoberfläche in diesem Rohr liegt ein Schwimmer mit einer nach oben gerichteten Stange aus Weicheisen. Bei Schwankungen der Flüssigkeitsoberfläche im Produktabstreifer verschiebt sich diese Weicheisenstange in einem magnetischen Feld und ändert dadurch dessen Feldstärke. Diese Änderungen werden auf ein Anzeigegerät übertragen und können auch registriert werden. Das Weiß'sche Auge ist seit Jahren in Leuna in Gebrauch und hat sich hier und auch in Hüls sehr gut bewährt.

Hüls macht darauf aufmerksam, daß die Leitungen zum Standanzeiger nicht zu ~~lang~~ gewählt werden dürfen, sonst könnten besonders im Winter Schwierigkeiten auftreten, welche darauf zurückzuführen sind, daß sich der Flüssigkeitsstand im Anzeigegerät nicht schnell genug einstellt. Bei Abkühlung wird das Butol so zähe, daß es in den dünnen Leitungen nicht mehr richtig fließt. Die in Hüls eingebauten 12er Leitungen sind zu klein.

Entgasungsgefäß

Das Produkt wird in einer Hochdruckleitung zum Entgasungsgefäß gedrückt. Dieses Aluminiumgefäß auf der 10 m - Bühne ist mit einem gewichtsbelasteten Sicherheitsventil versehen. Vom Entgasungsgefäß geht eine weite 220 - und eine engere 80er Leitung zum Blubbertopf. Die weite Leitung taucht tiefer als die enge Leitung. Der Blubbertopf ist in eine Sammelleitung entlüftet, welche über Dach geführt ist. Das Zurückschlagen der gegebenenfalls auftretenden Flamme wird durch einen Kito-Topf verhindert. In die Entgasungsleitung ist nach dem Blubber-Topf und vor der Sammelleitung eine Drossel zur Messung der entspannten Gase eingebaut.

Führung des Rohbutols zur Butol-Destillation

Der 30 cbm - Sammelbehälter für Rohbutol ist in Hüls ebenfalls mit Standregler versehen. Dieser ist aber abgeschaltet und es wird nicht nach Tankstand gefahren, sondern die Ventile werden so einreguliert, daß unter Beibehaltung eines möglichst gleichen Standes im Sammelgefäß eine gleichbleibende Menge gefördert wird. Dieses gleichmässige Fördern wird deshalb angestrebt, weil das Einstellen des pH in der Butol-Destillation durch Einspritzen von KOH in die Rohbutol-Leitung bisher nicht gleichmäßig gefahren werden konnte.

II. Wasserstoff-Kreislauf

1) Theoretische Ableitung und Wasserstoff-Verbrauch

Es sei V der theoretische Wasserstoff-Verbrauch, c_f die Wasserstoff-Konzentration im Frisch-Wasserstoff, c_k die Wasserstoff-Konzentration im Wasserstoff-Kreislauf.

Dann sind $(1 - c_f)$ - $(1 - c_k)$ die entsprechenden Konzentrationen der Inertgase im Frisch- u. im Kreislaufgas. Um den theoretischen Verbrauch an Wasserstoff V durch Zufuhr von Frisch-Wasserstoff

zu decken unter gleichzeitiger Beibehaltung der Wasserstoff-Konzentration im Kreislauf, muss mehr an Frischwasserstoff in den Kreislauf eingeführt werden, als dem theoretischen Verbrauch an Wasserstoff 100%ig entspricht. Es muß also mehr als $\frac{V}{c_f}$ an Frisch-Wasserstoff in den Kreislauf eingeführt werden, um die mit dem Frisch-Wasserstoff $\frac{V}{c_f}$ eingeführte Inertgasmenge $\frac{V}{1 - c_f}$ auf die Kreislauf-Konzentration c_k zu verdünnen. Die einzuführende Frischgas-Menge sei mit Z bezeichnet. Sie errechnet sich aus folgender Wasserstoff-Bilanz:

$$Z \cdot c_f - V = (Z-V) \cdot c_k$$

$$Z \cdot (c_f - c_k) = V \cdot (1 - c_k)$$

$$Z = V \frac{1 - c_k}{c_f - c_k} \qquad (1)$$

Für eine Frischgas-Konzentration von 97% und eine Kreislauf-Konzentration von 80% ergibt sich hieraus eine Frischgas-Zufuhr von 1.176 mal dem theoretischen Wasserstoff-Verbrauch. Es ist verständlich, daß die über den theoretischen Verbrauch zu viel zugeführte Gasmenge als 80%iges Kreisgas laufend entspannt werden muss, um das Kreisgasvolumen gleich groß zu halten. In unserem Falle muss also das 0.176-fache = 17.6 % der theoretisch verbrauchten Wasserstoffmenge entspannt werden. Diesen Wert ergibt auch noch folgende einfache Beziehung:

Die entspannte Gasmenge sei mit E bezeichnet. Es gilt:

$$E = Z - V$$

$$E = V \left(\frac{1 - c_k}{c_f - c_k} - 1\right)$$

$$E = V \frac{1 - c_f}{c_f - c_k} \qquad (2)$$

Für die angeführten Konzentrationen errechnet sich der Bruch zu 0.176, d.h. wieder 17.6% des theoretischen Verbrauches an Wasserstoff müssen laufend entspannt werden.

Besonders einfach ist die Berechnung der zu entspannenden Menge, wenn diese mit der zugeführten Menge Frisch-Wasserstoff verglichen wird. Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$\frac{E}{Z} = \frac{V}{V} \cdot \frac{(1 - c_f)\,(c_f - c_k)}{(c_f - c_k)\,(1 - c_k)} = \frac{1 - c_f}{1 - c_k}$$

$$E = Z \cdot \frac{1 - c_f}{1 - c_k} \qquad (3)$$

Hiernach ist die entspannte Menge durch die Menge des zugeführten Frisch-Wasserstoffs und das Verhältnis der Inertgas-Konzentrationen im Frisch- und im Kreislaufgas gegeben. Für unser Beispiel ist der Wert des Bruches $\frac{3}{20}$,

d.h. 15% des zugeführten Frisch-Wasserstoffes sind zu entspannen. Diese Beziehung zeigt eindeutig, daß die entspannte Menge umso kleiner ist, je kleiner die Inertgas-Konzentration im Frischgas und je weiter das Kreisgas ausgefahren wird. Für einen 99%igen Frisch-Wasserstoff und ein 75%iges Kreisgas errechnet sich die entspannte Menge zu $\frac{1}{25}$ = 4% der eingefahrenen Menge. Da normalerweise die Undichtigkeiten der Apparatur so groß sind, daß 10% der eingefahrenen Menge durch Undichtigkeiten entspannt werden, ist es zwecklos, den Wert des Bruches der Gleichung (3) unter 1/10 senken zu wollen. Es genügt also die Anwendung eines 98%igen Frisch- und eines 80%igen Kreisgases oder eines 97.5%igen Frisch- und 75%igen Kreisgases.

Die tatsächliche Wasserstoff-Zufuhr für die Hydrierung beträgt in Hüls ca. 115 - 120 % der Theorie. Bei der Berechnung der theoretischen Verbrauchszahlen sind alle Nebenprodukte berücksichtigt.

	% Geh.	Mol. Gew.	Mole % kg R.A.	Mol H_2 / Mol R.A.	Mol H_2 % kg R.A
Aldol (100%)	74	88	840	1	840
Acetaldehyd	5	44	114	1	114
Crotonaldehyd	1	70	14	2	28
Rückstand	2	132	15	1	15
Wasser	18	-	-	-	-
Reinaldol	100				997

Pro % kg Reinaldol

errechnet sich ein theoretischer Wasserstoff-Verbr.v. 1000 Mole H_2
das sind bei 0°C und 760 mm Hg 22.4 cbm H_2(100%)
bei 27°C und 760 mm Hg 24.6 " H_2(100%)
Verbrauch für 4.5 t Reinaldol (Leistung einer E.P.) 1100 " H_2(100%)/h
=Anteil der umgewälzten Menge (15000 cbm/h) 7.4 %

Die effektiven Verbrauchszahlen des Betriebes an Wasserstoff 100%ig liegen je nach eingefahrenem Reinaldol bei 5 - 7 % der umgewälzten Menge. Es wird normal mit einem theoretischen Verbrauch von 1000 cbm Wasserstoff 100%ig gerechnet. 15 - 20 % dieser Menge entspannen sich über Undichtigkeiten oder durch die geregelte Entspannung, sodaß der effektive Verbrauch an Frisch-Wasserstoff bei 115 - 120 % der Theorie liegt = 1200 cbm Wasserstoff t.q./h = 8% der stündlich umgewälzten Kreisgasmenge.

Der Frisch-Wasserstoff ist in Hüls 97 - 98 %ig. Im Kreislauf wird mit einem Gehalt von 80% Wasserstoff gefahren. Wenn der Wasserstoff-Kreislauf keine Undichtigkeiten aufweist, müssen also nach (2) 18% des theoretischen Verbrauchs von 1000 cbm/h = 180 cbm/h bei 1 atü/a = 0.60 cbm/h bei 300 atü.V Nach (1) sind für 1000 cbm/h theoret. Wasserverbrauch 1176 cbm Frisch-Wasserstoff pro Stunde zuzufahren, das sind 8% der umgewälzten Menge

V entspannt werden

10640/1

2) Pumpenseite

Die Gas-U.P. in Hüls sind nicht mit Satteimotor, sondern mit Elektromotor und Getriebe ausgerüstet. Der Vorteil liegt darin, daß mit zwei Umwälzgeschwindigkeiten gearbeitet werden kann. Die Zylinder werden mit Butol, das Getriebe mit Maschinenöl geschmiert. Die Entschlammung der U.P. geht in Hüls von der Pumpe in einer Leitung unmittelbar über Dach. Der Umgang einer U.P. ist in Hüls nur zweifach ausgeführt. Im ersten Umgang ist ein Umgangsventil, im zweiten Umgang das Überströmventil eingebaut, welches bei 350 atü anspricht.

Austausch zweier Pumpen im Wasserstoff-Kreislauf

Für eine arbeitende U.P. wird immer eine zweite U.P. in Bereitschaft gehalten. Die Bereitschaftspumpe steht beständig unter 50 - 100 atü Wasserstoffdruck. Ein höherer Druck wird nicht zugelassen, um nicht zuviel Wasserstoff durch Undichtigkeiten zu verlieren. Dieser Wasserstoffdruck auf der Pumpe wird über den Wasserstoff-Zwangskrümmer hinter der Pumpe gehalten. Dieser Zwangskrümmer ist an die Zwischenentspannung angeschlossen. Damit ist die Gewähr gegeben, daß die Zusammensetzung des Kreisgases sich beim Auswechseln zweier Pumpen nicht ändert. Der Wasserstoff-Zwangskrümmer bleibt auch während des Fahrens der Pumpe angeschlossen.

Auf der Pumpenseite der Bereitschaftspumpe sind nur die elektrischen Ventile vor Eingang in den Maschinenstrang geschlossen. Die entsprechenden Handventile sind geöffnet, ebenso ist der Pumpenumgang geöffnet. Wenn die Pumpe angefahren werden muss, wird zunächst über den Zwangskrümmer die Pumpe auf 300 atü Wasserstoff gedrückt, dann wird das elektrische Ventil Saugseite geöffnet. Hierauf wird die Pumpe angefahren und wälzt zunächst über den Umgang um. Nunmehr wird der Differenzdruck zwischen Druckseite und Saugseite durch teilweises Schließen des Umgangs an der Pumpe eingestellt (eine Feinregulierung in diesem Umgang ist nach Hülser Angaben nicht unbedingt erforderlich aber sehr erwünscht). Nach Einstellung des im Kreisgasnetz herrschenden Differenzdruckes an der angefahrenen Pumpe wird die auszufahrende Pumpe vom Stromnetz abgeschaltet. Da diese Pumpe längere Zeit zum Auslaufen benötigt, wird das elektrische Ventil Druckseite der einzufahrenden Pumpe erst einige Sekunden später geöffnet. Durch richtiges zeitliches Abstimmen der Abschaltung der auszufahrenden Pumpe und Hereinnahme der neuen Pumpe in den Kreislauf lassen sich Druckschwankungen im Kreislauf auf ein Mindestmaß unterdrücken. Diese restlichen Schwankungen werden durch die Rückentspannung der Zentralregulierung ausgeglichen.

Wenn die ausgeschaltete Pumpe zum Stillstand gekommen ist, werden deren elektrische Ventile am Maschinenstrang geschlossen. Zur Sicherung der U.P. ist in diese elektrischen Ventilen eine Vorrichtung eingebaut, welche beim Schließen der elektrischen Ventile automatisch den Pumpenmotor vom Stromkreis abschaltet. Nach Schließen der elektrischen werden auch die Handventile am Maschinenstrang geschlossen und der Umgang an der gestoppten Pumpe geöffnet. Dann werden die Entspannungen an der Maschine und der Pufferflasche geöffnet. Nach Entfernung des Wasserstoffdruckes wird die Pumpe über den Stickstoff-Zwangskrümmer dreimal auf 40 - 50 atü gedrückt und jeweils entspannt. Nach der dritten Entspannung wird das Abgas auf Wasserstoff untersucht.

3) Zwischenstrang

In Hüls sind die Flüssigkeitsabscheider auch im Wasserstoff-Kreislauf mit Umgängen versehen. Nach Hülser Angabe wurde bereits ohne Flüssigkeits-Abscheider gefahren. Es gab zwar harte Stösse in den Leitungen , aber für eine gewisse Zeit war es zu ertragen.

Über die Rückentspannung werden in Hüls ca. 20% des Kreisgases entspannt. Es wird bei einem Ofenwiderstand von 6 - 8 atü ein Differenzdruck von 14 atü gefahren. Um diese Druckdifferenz einwandfrei halten zu können, ist eine Rückentspannung von mindestens 10% der Kreisgasmenge erforderlich.

In der Rückentspannungsleitung ist eine Ringwaage zur Messung des rückentspannten Gases eingebaut. Die Waage arbeitet nicht sehr genau, da sie alle Stösse der Pumpe aufschreibt. Die Meßdrossel für diese Waage darf deshalb nicht zu nahe an die Pumpe eingebaut werden. Nach Hülser Angaben können die Anschlüsse für den Anfahrkühler in der Rückentspannungsleitung fortfallen.

Als Differenzdruckmesser wird in Hüls ein Kolbenmesser benutzt. Hüls hat mit diesem Messer gute Erfahrungen gemacht. Das in die Entspannungsleitung für die Fremdgas-Entspannung eingebaute Bedienungsventil ist auch in Hüls zum Bedienungsstand vorgezogen und wird von hier bedient. Es wird also nicht auf dem Flüssigkeitsabscheider entspannt. Hüls schlägt vor, die Frisch-Wasserstoff-Zufuhr auf die Druckseite zu legen, da bei der augenblicklichen Anordnung der Frisch-Wasserstoff zunächst die Pumpe passieren muss, wodurch größere Wasserstoff-Verluste auftreten.

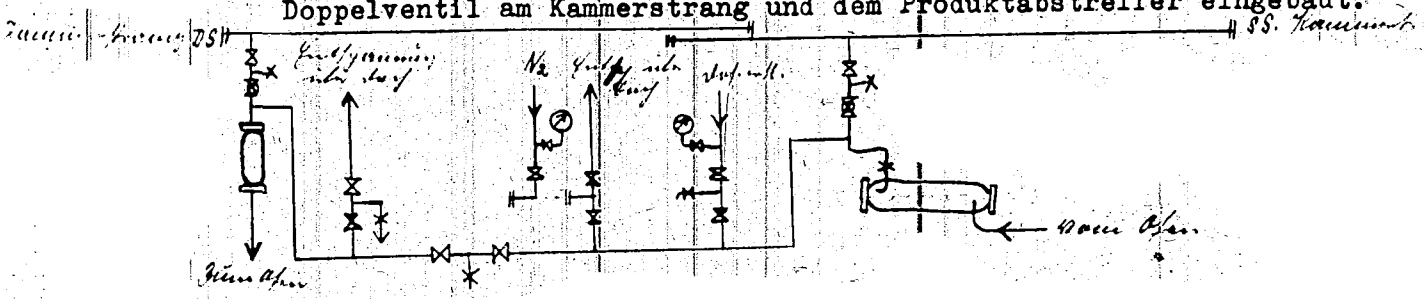
4) Kammerseite

Die Ventile um und durch Regenerator sind in Hüls doppelt ausgeführt, und zwar ist eine Grob- und eine Feinregulierung vorhanden. Es wird aber ausschließlich mit der Feinregulierung gefahren, da diese schon so groß dimensioniert ist, daß die Ventilöffnung auch bei grösster Ofenbelastung ausreicht. An den Ventilen um und durch Regenerator wird ein Teil des Differenzdruckes vernichtet. Während in Schkopau nur vor diese Ventile eine Meßdrossel eingebaut ist, welche hier das gesamte zum Ofen strömende Gas mißt, schlägt Hüls vor, ausser dieser Waage noch eine Kopfgasmessung kurz vor dem Ofen einzubauen, besonders deshalb, weil die erste Messung wegen der Nähe der Pumpe sehr ungenau ist.

Ofenumgang

Der Ofenumgang zweigt von der Zuleitung zum Ofen aus einem T-Stück ab, welches auf der Druckseite zwischen dem Doppelventil am Kammerstrang und dem Hochdruckfilter eingebaut ist. V Der Ofenumgang ist zur Rückwand des Ofenbedienungshauses vorgezogen. Er ist durch ein Doppelventil mit Zwischenentspannung in eine Druckseite und eine Saugseite geteilt. Sowohl an der Druckseite als auch an der Saugseite ist eine Entspannung über Dach angeschlossen. Die Entspannung der Saugseite dient gleichzeitig als Zuführungsleitung für Stickstoff, welcher mit einem Zwangskrümmer hieran angeschlossen werden kann. An die Saugseite des Ofenumganges ist ausserdem die Wasserstoff-Zufuhr aus der Dosierflasche angeschlossen (gegebenenfalls auch besser auf Druckseite verlegt).

V das entsprechende T-Stück auf der Saugseite ist zwischen dem Doppelventil am Kammerstrang und dem Produktabstreifer eingebaut.



1064111

III. Reduktions-Kreislauf

Anfahren einer mit Kontakt frisch beschickten Kammer

Es wird zunächst die Pumpe für den Reduktions-Kreislauf über den Zwangskrümmer aus der 100 atü - Leitung mit Stickstoff auf 30 atü gefüllt. Hierauf wird die Pumpe angefahren. Sie fördert zunächst über den Umgang. Nunmehr wird über die Abhängestelle der gesamte Kreislauf mit 30 atü Stickstoff gefüllt. Dann wird die Abhängestelle geschlossen und sämtliche Ventile im Kreislauf geöffnet, sodaß nach Schließen des Pumpenumganges der Stickstoff mit 30 atü im gesamten Kreislauf über den Ofen umgewälzt wird. Hierauf wird entspannt und anschließend erneut Stickstoff bis 30 atü in den Kreislauf gegeben, nunmehr aber über die Stickstoff-Zufuhr am Ofenumgang. Dieses Entspannen und erneute Aufdrücken von Stickstoff und anschließende längere Umwälzen wird dreimal wiederholt. Dann wird über den Ofenumgang 100 - 120 atü Stickstoff in den Kreislauf gegeben und das Kreisgas auf 135° aufgeheizt. Hierauf wird mit der Wasserstoff-Dosierung begonnen. Die Dosierung des Wasserstoffs erfolgt in Hüls durch Herausdrücken aus der Dosierflasche mit einer Flüssigkeit, welche durch eine besondere Förderpumpe bewegt wird. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Dosierung sehr gleichmäßig ist und die Dosierflasche vollständig ausgenutzt wird. Es wird soviel Wasserstoff eingedrückt, daß schließlich 6 - 8 % Wasserstoff im Kreislauf sich befinden. Hierauf wird weiterer Wasserstoff unmittelbar über den Ofenumgang gegeben. Wenn der Druck ansteigt (also kein Wasserstoff mehr verbraucht wird), wird mit Wasserstoff auf 200 atü gedrückt, das Kreisgas zur Beendigung der Reduktion auf 200° aufgeheizt und bei dieser Temperatur 6 Stunden umgewälzt. Hierauf wird die Überdachentspannung im Ofenumgang sowohl Druckseite als auch Saugseite geöffnet. Da ein 80%iges Kreisgas erwünscht ist, wird soviel Stickstoff entfernt, daß nach Auffüllung mit Wasserstoff auf 300 atü diese Konzentration im Kreisgas vorliegt. Da der Stickstoff-Partialdruck im Kreisgas bei 200 atü Gesamtdruck ca. 100 atü ist, im endgültigen Kreisgas von 300 atü aber ein Stickstoff-Partialdruck von 60 atü (20% Stickstoff) herrschen soll, muss ein Partialdruck von 40 atü Stickstoff = 80 atü Gesamtdruck entspannt werden, d.h. es wird auf 120 atü entspannt. Schließlich wird mit Wasserstoff auf 300 atü aufgefüllt. Während dieses Auffüllens wird die Temperatur des Gasvorwärmers auf 80 - 90 °C heruntergenommen.

Nachdem somit das richtige Kreisgas eingestellt ist, wird immer noch im Reduktionskreislauf (kann auch im Wasserstoff-Kreislauf durchgeführt werden), um den Kontakt zu benetzen, soviel Rohbutol in den Kreislauf gespritzt, bis der Produktabstreifer Stand bekommt. Hierauf wird auf den Wasserstoff-Kreislauf umgeschaltet. Es wird angenommen, daß im Wasserstoff-Kreislauf 1 U.P. mit niederer Tourenzahl für 3 Kammern arbeitet. Die Pumpe wird vor Hereinnahme der 4. Kammer auf die höhere Tourenzahl umgestellt. Diese Umstellung wird an der Rückentspannung ausgeglichen. Hierauf wird die U.P., welche zur Reduktion der 4. Kammer benutzt wurde, gestoppt. Nach dem Auslaufen der Pumpe werden die Gruppenventile, welche den Ofen auf den Reduktions-Kreislauf schalteten, geschlossen. Diese Ventile befinden sich auf der Kammerseite hinter den Gruppenventilen, welche den Ofen an den Wasserstoff-Kreislauf anschließen. Ebenso werden die Ventile um und durch Regenerator des einzufahrenden Ofens geschlossen. Dann werden die Gruppenventile, welche die Kammer an den Wasserstoff-Kreislauf anschließen, geöffnet. Eine Umwälzung des Kreislaufgases in der neuen Kammer findet nach dieser Öffnung noch nicht statt. Der Druck des Kreislaufgases steht auf beiden Seiten bis zu den Ventilen um und durch Regenerator. Durch vorsichtiges Öffnen dieser Ventile wird nunmehr der Ofen in den Wasserstoff-Kreislauf hereingenommen. Die geringe, hierbei auftretende Druckschwankung wird wieder in der Zentralregulierung über die Rückentspannung ausgeglichen.

Nachdem die neue Kammer in den Wasserstoff-Kreislauf eingefahren ist, wird mit dem Einspritzen von ca. 600 - 800 l/h Reinaldol begonnen. Da die bei dieser Zufuhr auftretende Reaktionswärme noch nicht ausreicht, um die für die Reduktion im Ofen erforderliche Temperatur aufrechtzuerhalten, bleibt der Gasvorwärmer noch eingeschaltet.und wird in dem Maße, wie der Zulauf an Reinaldol gesteigert wird, zurückgefahren und schließlich ganz ausgeschaltet. Ein neuer Ofen wird anfangs mit einer Kopftemperatur von 55°C gefahren. Der Zulauf an Reinaldol wird pro Tag um 500 - 600 l/h gesteigert.

Der Aldol-Vorwärmer bleibt zunächst ausgeschaltet. Bei Zunahme des Zulaufs sinkt die Temperatur im Ofen allmählich ab. Bei einem Zugang von ca. 2 000 l/h Reinaldol muss der Aldol-Vorwärmer eingeschaltet werden, und zwar wird er zunächst auf 40° Produkt-Temperatur gefahren. Da im Ofen Reaktionswärme anfällt, ist die Gastemperatur gewöhnlich 10° höher, also 50°C. Nach 5 Tagen ist der Zulauf soweit gesteigert, daß der Ofen mit der Vollast von 4.5 cbm/h Reinaldol bei 50 - 55° C Kopftemperatur fährt.

C. Butanol - Hydrierung

Die Butanol-Hydrierung wird in Hüls mit BBE-Kontakt bei 200° C durchgeführt. Das Butanol, welches zur Hydrierung gelangt, ist ca. 90%ig. Es wird mit einem pH von 4.2 in den Ofen eingefahren. Das pH ändert sich während der Hydrierung nicht. Der Einfluss des pH auf die Hydrierung ist noch nicht untersucht. Der Butanol-Ofen ist in Hüls 18 m hoch.und hat einen Durchmesser von 500 mm.

Das den Regenerator verlassende Butanol-Kreisgas-Gemisch wird im Gas-Vorwärmer, welcher mit 25 atü Dampf betrieben wird, auf die notwendige Reaktionstemperatur gebracht. Der Gas-Vorwärmer steht auf der 10 m - Bühne.Parallel zum Gas-Vorwärmer ist noch ein elektrischer Ofen, der Spitzenvorwärmer, geschaltet, welcher aber bisher nicht eingesetzt worden ist. Wenn mit dem Spitzenvorwärmer gefahren wird, wird der Gas-Vorwärmer sich erübrigen, denn in diesem Falle ist die Temperatur im Ofen so hoch, daß das im Regenerator vorgewärmte Dampfgemisch dort bereits eine Temperatur von 200° erreicht. Eine weitere Erhöhung dieser Temperatur im Gas-Vorwärmer ist nicht möglich.

Der Gas- und Produktkühler für Butanol ist in Hüls halb so groß wie der Kühler für Butol.

Bei der Butanol-Hydrierung ist darauf zu achten, daß die Leitungen für Roh-Butanol beheizt sein müssen. Der Produkt-Abstreifer muss gegen Kälte isoliert sein, ebenso das Entspannungsgefäß auf der 10m-Bühne. Der Sammelbehälter für hydriertes Butanol wird zweckmäßig mit Heizung ausgerüstet. Bei den zu erwartenden Wintertemperaturen in Az sind andernfalls Schwierigkeiten zu befürchten. In Hüls wird das hydrierte Butanol aus dem Entspannungsgefäß auf der 10 m - Bühne nicht über einen Trommelzähler gemessen. Es wird aber der Einbau eines solchen Messers vorgesehen, damit die Butanol-Kammer auch für die Hydrierung von Aldol eingesetzt werden kann. In diesem Falle sind auch diese Leitungen und der Zähler gut gegen Kälte zu schützen.

In der Zeichnung der Hydrierung für Az ist für den Wasserstoff-Kreislauf der Butanol-Hydrierung kein Differenzdruckmesser und Doppeldichteschreiber vorgesehen. Nach Angabe von Hüls müssen diese Instrumente aber unbedingt eingebaut werden. Auch eine Fremdgas-Entspannung ist nicht vorgesehen.

Tatsächlich ist der Wasserstoff-Verbrauch und somit die Zufuhr an Frisch-Wasserstoff bei der Butanol-Hydrierung so gering, daß die zu entspannende Fremdgasmenge sich freiwillig durch die Undichtigkeiten verflüchtigt. Für die eigentliche Butanol-Hydrierung ist also eine Inertgasentspannung nicht erforderlich. Wenn in der Butanol-Kammer Aldol hydriert werden soll, könnte das Inertgas aus dem Ofenumgang entspannt werden. Hüls rät aber dazu, doch eine normale Inertgasentspannung vorzusehen.

Die Flüssigkeitsabscheider im Butanol-Kreislauf können ohne Umgang eingebaut werden, da bei Reparaturen an den Abscheidern die Pumpe abgeschaltet werden kann.

D. 700 atü - Kreislauf

Zu Versuchszwecken baut Hüls z.Zt. einen Wasserstoff-Kreislauf für 700 atü Druck Dieser Hochdruck bedingt einen wesentlich größeren Durchsatz durch den Ofen. Es wird auch erwartet, daß bei diesem Druck die Reaktionsgeschwindigkeiten erheblich größer werden, sodaß auch aus diesen Gründen die Kammer noch weiter belastet werden kann.

Im Maschinenhaus in Hüls werden z.Zt. aufgestellt: 1 Kompressor, 1 Umwälzpumpe, 1 Einspritzpumpe, sämtliche Maschinen ausgelegt für 700 atü. Die E.P. hat liegende Zylinder. Die Kammer für den 700 atü - Kreislauf wiegt 100 t. Die Tragfähigkeit des Bockkrans (100 t) hat für die Aufstellung dieser Kammer gerade ausgereicht.

E. Belegschaft

1 Betriebsführer
1 Betriebsassistent
1 Betriebsmeister
1 Hilfsmeister
1 Betriebsschreiber
2 Tagesarbeiter (in Hüls z.Zt. 4 Jungens)
2 Laboranten
4 Laborjungens
1 Spülfrau
1 Putzfrau
1 Botenjunge (1/2 Bote)

Schichtarbeiter pro Schicht

1 Schichtmeister
1 Vorarbeiter
1 Erstmaschinist
3 Pumpenfahrer für E.P. (1 Mann für 2 Pumpen)
3 Pumpenfahrer für U.P. ( )
1 Mann für Zentralregulierung
6 Ofenfahrer (1 Mann je Ofen)
1 Probenzieher
1 Ofenwärter
2 Mann Reserve